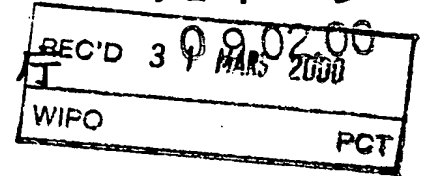


PCT/JP00/00731  
09/914653

日 本 国 特 許  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1999年12月17日

出 願 番 号  
Application Number:

平成11年特許願第358615号

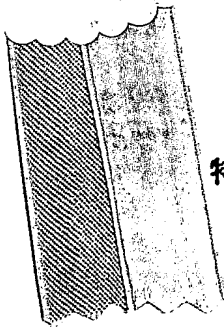
出 願 人  
Applicant(s):

三洋電機株式会社

PRIORITY  
DOCUMENT

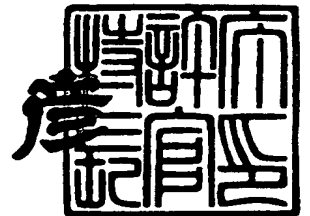
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月17日



特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3016271

【書類名】 特許願

【整理番号】 NAA0991132

【提出日】 平成11年12月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 砂川 拓也

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 藤本 洋行

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 大下 竜司

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三洋電機株式会  
社内

    【氏名】 藤谷 伸

【特許出願人】

    【識別番号】 000001889

    【氏名又は名称】 三洋電機株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100095382

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 目次 誠

【選任した代理人】

【識別番号】 100086597

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮▼崎▲ 主税

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第 52741号

【出願日】 平成11年 3月 1日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026402

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9206959

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、

リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 前記第一酸化物が、リチウム-マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第二酸化物が、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物であることを特徴とする請求項 1 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 3】 前記第一酸化物が、組成式  $Li_x Mn_{2-y} M1_y O_{4+z}$  ( $M1$  は  $Al$ 、 $Co$ 、 $Ni$ 、 $Mg$ 、 $Fe$  からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 4】 前記第二酸化物が、組成式  $Li_a M2_b Ni_c Co_d O_2$  ( $M2$  は  $Al$ 、 $Mn$ 、 $Mg$ 、 $Ti$  からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ  $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$ ) で表されることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 5】 前記第一酸化物の組成式  $Li_x Mn_{2-y} M1_y O_{4+z}$  において、 $M1$  が  $Al$ 、 $Mg$  の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 3 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 6】 前記第二酸化物の組成式  $Li_a M2_b Ni_c Co_d O_2$  において、 $M2$  が  $Mn$  であることを特徴とする請求項 4 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 7】 前記第二酸化物の組成式  $Li_a Mn_b Ni_c Co_d O_2$  において、 $0.1 \leq d / (c + d) \leq 0.5$  であることを特徴とする請求項 6 に記載の非

水電解質二次電池。

【請求項 8】 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比 20 : 80 ~ 80 : 20 で混合されていることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 9】 前記第一酸化物の平均粒径が 5 ~ 30  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 10】 前記第二酸化物の平均粒径が 3 ~ 15  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】 リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、

リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物と、

リチウムと、コバルトと、酸素とから構成されるか、あるいはリチウムと、コバルトと、コバルトとは異なる金属と、酸素とから構成され、前記第一酸化物及び第二酸化物とは異なる第三酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 12】 前記第一酸化物が、リチウム-マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第二酸化物が、リチウム-ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物であり、前記第三酸化物が、リチウム-コバルト複合酸化物または該リチウム-コバルト複合酸化物のコバルトの一部を他の元素で置き換えた酸化物であることを特徴とする請求項 11 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 13】 前記第一酸化物が、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_1\text{O}_{4+z}$  ( $\text{M}_1$  は Al、Co、Ni、Mg、Fe からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物であることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 14】 前記第二酸化物が、組成式  $\text{Li}_a\text{M}_2\text{bNi}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  ( $\text{M}_2$  は Al、Mn、Mg、Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素で

あり、且つ  $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$ ) で表されることを特徴とする請求項 11~13 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 15】 前記第三酸化物が、組成式  $Li_e M_3 f Co_{1-f} O_2$  ( $M_3$  は Al、Mn、Mg、Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ  $0 < e < 1.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.4$ ) で表されることを特徴とする請求項 11~14 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 16】 前記第一酸化物の組成式  $Li_x Mn_{2-y} M_1 y O_{4+z}$  において、 $M_1$  が Al、Mg の少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 13 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 17】 前記第二酸化物の組成式  $Li_a M_2 b Ni_c Co_d O_2$  において、 $M_2$  が Mn であることを特徴とする請求項 14 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 18】 前記第二酸化物の組成式  $Li_a Mn_b Ni_c Co_d O_2$  において、 $0.1 \leq d / (c + d) \leq 0.5$  であることを特徴とする請求項 17 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 19】 前記第三酸化物が、組成式  $Li_e M_3 f Co_{1-f} O_2$  ( $M_3$  は Mg、Ti からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ  $0 < e < 1.3$ 、 $0.02 \leq f \leq 0.2$ ) で表されることを特徴とする請求項 15 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 20】 前記混合物における、前記第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とが、重量比で (第一酸化物) : (第二酸化物 + 第三酸化物) = 20 : 80 ~ 80 : 20 で混合されていることを特徴とする請求項 11~19 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 21】 前記混合物における、前記第二酸化物と第三酸化物とが、重量比で (第二酸化物) : (第三酸化物) = 90 : 10 ~ 10 : 90 で混合されていることを特徴とする請求項 20 に記載の非水電解質二次電池。

【請求項 22】 前記第一酸化物の平均粒径が  $5 \sim 30 \mu m$  であることを特徴とする請求項 11~21 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 2 3】 前記第二酸化物の平均粒径が  $3 \sim 15 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 1 ～ 2 2 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【請求項 2 4】 前記第三酸化物の平均粒径が  $3 \sim 15 \mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 1 ～ 2 3 のいずれかに記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウム二次電池に代表される非水電解質二次電池に係わり、詳しくはサイクル後の負荷特性の向上を目的とした、正極材料の改良に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、金属リチウムまたはリチウムイオンを吸蔵・放出し得る合金、若しくは炭素材料などを負極活物質とし、リチウム-遷移金属複合酸化物を正極材料とする非水電解質電池が、高エネルギー密度を有する電池として注目されている。

【0 0 0 3】

上記リチウム-遷移金属の複合酸化物の中においても、リチウム-コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、リチウム-ニッケル複合酸化物 ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) などを正極活物質として用いれば 4 V 級の高い放電電圧が得られ、特に電池のエネルギー密度を高めることが可能となる。

【0 0 0 4】

ところで、上述の正極材料に用いる複合酸化物の中でも、原料の価格及び原料の供給安定性の観点から、スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) が有望視されている。

【0 0 0 5】

しかし、このリチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を、正極材料に使用するにあたっては、未だ改良の余地がある。即ち、このスピネル型の複合酸化物は、スピネル構造を有しない、リチウム-コバルト複合酸化物やリチウム-ニッケル複合酸化物と比べて、充放電サイクルの進行に伴う容量の低下が大き

いからである。

【0006】

この問題を解決するため、例えば、M.Wakihara氏等から、スピネル構造を有するリチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) のMn原子を、Co、Cr、Niなどの異種元素で一部置換し、結晶構造を強化することによりサイクル特性を改善できることが報告されている [J.Electrochem.Soc., vol.143, No.1, p178 (1996) 参照]。

【0007】

しかし、このような置換を行った場合でも、サイクル特性の改善は十分ではなかった。この理由は、スピネル構造を有するリチウム-マンガン系複合酸化物が、二次電池の充放電の度に膨張収縮を繰り返し、これに伴い活物質粒子も膨張収縮を繰り返す。このため、正極の強度が低下し、活物質粒子と導電剤粒子の接触が不十分になり、正極の利用率が低下したり、あるいは正極合剤が集電体から剥離するなどの問題が発生するためである。

【0008】

そこで、例えば特開平8-45498号公報において、リチウム-マンガン複合酸化物がリチウムイオンを挿入する際に結晶が膨張するのに対しリチウム-ニッケル系複合酸化物は逆に収縮することに着目し、リチウム-マンガン複合酸化物とリチウム-ニッケル系複合酸化物を混合することにより、正極合剤全体での膨張・収縮を抑制することが提案されている。

【0009】

また、特開平11-3698号公報及び特開平11-54122号公報において、リチウム-コバルト複合酸化物がリチウム-マンガン複合酸化物よりも高い電子伝導性を有することに着目し、リチウム-ニッケル複合酸化物とリチウム-コバルト複合酸化物とリチウム-ニッケル複合酸化物を混合することにより、正極合剤全体での電子伝導性を向上させ、サイクル特性を向上させることが提案されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】



しかし、上述の混合により改良を行ったとしても、サイクル特性を改善する余地がある。そこで本発明者らは、スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物とリチウム－ニッケル系複合酸化物を混合した正極材料（活物質）のサイクルに伴う容量の低下について検討したところ、サイクルの経過に伴い負荷特性が低下していることが判った。つまり、負荷特性が低下するために、初期容量とサイクル後の容量を 1 C 放電のような比較的大きな電流で測定すると、サイクルに伴う容量低下が発生していた。

#### 【0011】

本発明の目的は、容量維持率が高くサイクル特性の良好な非水電解質二次電池を提供することにある。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の第 1 の局面に従う非水電解質二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

#### 【0013】

以下、本発明の第 1 の局面について説明する。

第一酸化物として、具体的には、リチウム－マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。第二酸化物として、具体的には、リチウム－ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。

#### 【0014】

スピネル構造を有するリチウム－マンガン複合酸化物のマンガンの一部を他の元素で置き換えた第一酸化物と、リチウム－ニッケル複合酸化物のニッケルの一部をコバルトと他の元素で置き換えた第二酸化物を用いることにより、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下を抑制することができる。この第 1 の理由としては、それぞれ異種元素を固溶させることにより、第一酸化物及び第二酸化物の活物

質の電子状態が変化し、活物質全体の電子伝導性が向上したためと考えられる。また第2の理由としては、リチウムイオンの挿入により結晶が膨張するリチウム-マンガン系複合酸化物と、リチウムイオンの挿入により結晶が収縮するリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いているので、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子間の接触が安定に維持されるためと考えられる。

## 【0015】

ここで、前記第一酸化物としては、スピネル構造を有する組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$  (M1はAl、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$  におけるM1としてはAl、Mgの少なくとも1種が好適である。

## 【0016】

一方、前記第二酸化物としては、組成式  $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  (M2はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ  $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$ ) で表される複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、M2をMnとし、組成式  $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  において  $0.1 \leq d / (c + d) \leq 0.5$  となる第二酸化物が最適である。

## 【0017】

そして前記混合物において、前記第一酸化物と第二酸化物とが重量比で20:80~80:20とするのが、高容量を維持できるという観点から最適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がより向上し、第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。

## 【0018】

また上記第一酸化物であるリチウム-マンガン系複合酸化物の平均粒径は5~30  $\mu\text{m}$ 、上記第二酸化物であるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物の平均粒径は3~15  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、最も好ましいのはこれらの組み

合わせである。尚、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましい。粒径が上記の範囲にある場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺され各複合酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。ここで平均粒径は、正極活物質または正極合剤を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察し、100 $\mu$ m四方に含まれる活物質粒子中の5個の粒子の長手方向の大きさを測定し、全粒子の大きさの平均として求めた。

上述の各構成により、充放電サイクルの経過によっても負荷特性が低下しない信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

#### 【0019】

本発明の第2の局面に従う非水電解質二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物と、リチウムと、コバルトと、酸素とから構成されるか、あるいはリチウムと、コバルトと、コバルトとは異なる金属と、酸素とから構成され、前記第一酸化物及び第二酸化物とは異なる第三酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

#### 【0020】

以下、本発明の第2の局面について説明する。

第一酸化物及び第二酸化物としては、本発明の第1の局面における第一酸化物及び第二酸化物を用いることができる。

#### 【0021】

第三酸化物として、具体的には、リチウム-コバルト複合酸化物または該リチウム-コバルト複合酸化物のコバルトの一部を他の元素で置き換えた酸化物が挙げられる。

#### 【0022】

第2の局面においても、第1の局面と同様の第一酸化物及び第二酸化物を用い

ているので、第1の局面と同様の理由により、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下を抑制することができる。

## 【0023】

第2の局面においては、さらに第三酸化物を第一酸化物及び第二酸化物に混合して用いている。第三酸化物の電子伝導性は、第一酸化物及び第二酸化物の電子伝導性よりも高いため、さらにサイクルに伴う負荷特性の低下を防ぐことができる [M.Menetrier et al, "The Second Japan-France Joint Seminar on Lithium Batteries, November 23-24,1998, Morioka, Japan", p.83参照]。

## 【0024】

前記第三酸化物としては、組成式  $Li_e M_{3f} Co_{1-f} O_2$  ( $M_3$ はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ  $0 < e < 1.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.4$ ) で表される複合酸化物を例示することができる。そして、この中でも、 $M_3$ をMg、Tiの少なくとも1種とし、組成式  $Li_e M_{3f} Co_{1-f} O_2$  において  $0.02 \leq f \leq 0.2$  となる第三酸化物が好適である。

## 【0025】

そして前記混合物において、前記第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とを、重量比で (第一酸化物) : (第二酸化物+第三酸化物) = 20 : 80 ~ 80 : 20 とするのが、高容量を維持できるという観点から好適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がより向上し、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。

## 【0026】

さらに前記混合物における、前記第二酸化物と第三酸化物とを、重量比で (第二酸化物) : (第三酸化物) = 90 : 10 ~ 10 : 90 とするのが、高容量を維持できるという観点から最適である。この範囲にある場合に、全体の電子伝導性がさらに向上し、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下がさらに抑制される。

## 【0027】

また上記第一酸化物であるリチウム-マンガン系複合酸化物の平均粒径は5 ~ 30  $\mu m$ 、上記第二酸化物であるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物の

平均粒径は  $3 \sim 15 \mu\text{m}$ 、上記第三酸化物であるリチウム-コバルト系複合酸化物の平均粒径は  $3 \sim 15 \mu\text{m}$  であることが好ましく、最も好ましいのはこれらの組み合わせである。尚、第一酸化物の粒径が、第二酸化物及び第三酸化物の粒径よりも大きいほうが好ましい。粒径が上記の範囲にある場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺され各複合酸化物の粒子同志の接触がより安定に維持されるため、サイクルの経過に伴う負荷特性の低下が抑制される。ここで平均粒径は、本発明の第 1 の局面と同様にして求めることができる。

#### 【0028】

上述の各構成により、充放電サイクルの経過によっても負荷特性が低下しない信頼性の高い非水電解質二次電池を提供することができる。

以下、本発明の第 1 の局面及び第 2 の局面に共通する事項について、「本発明」として説明する。

#### 【0029】

本発明に使用する正極材料以外の他の電池材料については、非水電解質二次電池用として、従来公知の材料を特に制限なく使用することができる。

そして、負極材料としては、リチウム金属、または、リチウムを吸蔵放出可能な物質であるリチウム-アルミニウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-錫合金などのリチウム合金、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{SnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$  などの電位が正極活物質に比べて卑な金属酸化物が例示される。

#### 【0030】

また、非水電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ビニレンカーボネート (VC)、ブチレンカーボネート (BC) 等の高沸点溶媒や、これらとジメチルカーボネート (DMC)、ジエチレンカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (EMC)、1, 2-ジエトキシエタン (DEE)、1, 2-ジメトキシエタン (DME)、エトキシメトキシエタン (EME) などの低沸点溶媒との混合溶媒が例示される。

#### 【0031】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0032】

以下の実験1～実験3は、本発明の第1の局面に従う実施例を示している。

＜実験1＞

この実験1では、正極材料の種類を代えて、電池を作製しその特性を比較した。

【0033】

(実施例)

まず、正極の作製について記述する。水酸化リチウム ( $\text{LiOH}$ ) と硫酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) と硝酸アルミニウム ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) とを、 $\text{Li}$  と  $\text{Mn}$  とが  $\text{Al}$  が 1 : 1.95 : 0.05 のモル比となるように混合した後、大気中で 800℃ で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径 15  $\mu\text{m}$  の組成式  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物 (第一酸化物) を得た。この第一酸化物は、スピネル構造を有するものである。

【0034】

また、 $\text{LiOH}$  と硝酸ニッケル ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ) と硝酸コバルト ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) と硝酸マンガン ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ ) とを、 $\text{Li}$  と  $\text{Ni}$  と  $\text{Co}$  と  $\text{Mn}$  が 1 : 0.6 : 0.3 : 0.1 のモル比となるように混合した後、酸素雰囲気中で 750℃ で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径 10  $\mu\text{m}$  の組成式  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物 (第二酸化物) を得た。

【0035】

このようにして得られた第一酸化物と第二酸化物とを、重量比で 1 : 1 となるように混合して、正極材料 (正極活物質) とした。

この正極活物質の粉末 90 重量部と、人造黒鉛粉末 5 重量部と、ポリフッ化ビニリデン 5 重量部の N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液とを混合してス

ラリーを調整した。このスラリーをアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布して活物質層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、正極を作製した。

## 【0036】

次に、天然黒鉛95重量部と、ポリフッ化ビニリデン5重量部のNMP溶液とを混合し炭素スラリーを調整した。この炭素スラリーを銅箔の両面にドクターブレード法により塗布して炭素層を形成した後、150℃で2時間真空乾燥して、負極を作製した。

## 【0037】

そして、非水電解液としては、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒に、1モル/リットルの $\text{LiPF}_6$ を溶かして調製したものをを用いた。

## 【0038】

上記の正極、負極及び非水系電解液を用いて、AAサイズの非水系電解質二次電池（電池寸法：直径14mm；高さ50mm、公称容量580mAh）の本発明電池Aを作製した。尚、セパレータとしてポリプロピレン製の微多孔膜を用いている。

## 【0039】

## （比較例1）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-マンガン系複合酸化物（第一酸化物）のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X1を作製した。

## 【0040】

## （比較例2）

上記実施例の正極において、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ で表されるリチウム-マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）のみを用いること以外は上記本発明電池Aと同様にして、比較電池X2を作製した。

## 【0041】

## （比較例3）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）のみを用いたこと以外は上記本発明電池 A と同様にして、比較電池 X 3 を作製した。

【0042】

（比較例 4）

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウム-マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）を用いること以外は実施例 1 と同様にして、比較電池 X 4 を作製した。

【0043】

（比較例 5）

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いること以外は上記本発明電池 A と同様にして、比較電池 X 5 を作製した。

【0044】

上述のとおり、作製した電池の正極材料を、表 1 に示しておく。

【0045】



【表 1】

電池種	正極材料
本発明電池 A	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 X 1	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$
比較電池 X 2	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
比較電池 X 3	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 X 4	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 X 5	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

## 【0046】

## (充放電試験)

次に上記のようにして作製した本発明電池 A 及び比較電極 X 1 ～ X 5 の各電池を、それぞれ室温 (25℃) にて、1 C に相当する電流値である 580 mA で 4.2 V まで定電流充電した後、更に終止電流 50 mA で 4.2 V 定電圧充電を行い、その後 1 C に相当する電流値である 580 mA で 2.75 V まで定電流放電した。このときの放電容量を 1 C 容量  $A_1$  とした。

## 【0047】

次いで上記と同様の充電を行った後、0.2 C に相当する電流値である 116 mA で 2.75 V まで定電流を行い、このときの放電容量を 0.2 C 容量  $B_1$  とした。

## 【0048】

次に 1 C 容量を測定する際の充放電を 1 サイクルとして 200 サイクル充放電を行い、その後、上記と同様の測定を行い、1 C 容量  $A_{200}$ 、0.2 C 容量  $B_{200}$  を求めた。そして 200 サイクル後の 1 C 容量維持率  $A_{200}/A_1$ 、0.2 C 容

量維持率  $B_{200}/B_1$  を求めた。

【0049】

この結果を、図1に示す。

尚、この結果において、1C容量維持率と0.2C容量維持率の差が大きいほど、サイクルにより負荷特性が低下していることを示している。

【0050】

比較電池X1と比較電池X2の対比から、第一酸化物であるリチウム－マンガニ複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) に異種元素 (Al) を固溶させることにより、1C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これは第一酸化物に異種元素を固溶させることにより結晶構造が強化され、充放電に伴う結晶構造の劣化が抑制されたためである。

【0051】

また比較電池X3～比較電池X5と、比較電池X1及び比較電池X2との対比から、正極において、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  や  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を、また  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  に  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも1C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これはリチウム－マンガニ系複合酸化物とリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う合剤全体の膨張収縮を抑制できたためである。

【0052】

また、本発明電池Aと比較電池X3～X5の比較から、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  に  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  を混合することにより1C容量維持率及び0.2C容量維持率が大きく改善され、また1C容量維持率と0.2C容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制されることが判る。これはリチウム－マンガニ系複合酸化物とリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物それぞれに異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物からなる活物質の電子状態が変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸化物の粒子同志の接触が安定に維持されたためと考えられる。

## 【0053】

上記の例では、異種元素を固溶させた第一酸化物として組成式  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{1.05}\text{O}_4$  の酸化物を用いたが、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M1}_y\text{O}_{4+z}$  (M1はAl、Co、Ni、Mg、Feからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表されるリチウム-マンガン系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

## 【0054】

また、一方、上記の例では異種元素を固溶させたリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物(第二酸化物)として、組成式  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  のものを用いたが、 $\text{Li}_a\text{M2}_b\text{Ni}_c\text{Co}_d\text{O}_2$  (M2はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ  $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c+d) \leq 0.9$ 、 $b+c+d=1$ ) で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いた場合においても、同様の効果が得られることを確認している。

## 【0055】

## &lt;実験2&gt;

この実験2では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の添加、含有比率を変化させて、電池の特性を比較した。

## 【0056】

実施例の本発明電池Aにおいて、第一酸化物と第二酸化物との重量混合比を10:90、20:80、80:20、90:10と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池B1~B4を作製した。そして、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図2に示す。

## 【0057】

この図2には、上記実験1で使用了電池A(第一酸化物の重量:第二酸化物の重量=50:50)の結果も併記してある。

図2の結果から、上記混合物中のリチウム-マンガン系複合酸化物即ち第一酸

化物の混合比が20～80重量%である場合に、1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは第一酸化物の混合比が上記の範囲にある場合に、サイクルの経過に伴う第一酸化物と、第二酸化物であるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物の粒子同志の接触をより安定に維持できたためであると考えられる。

【0058】

### <実験3>

この実験3では、正極材料における第一酸化物、第二酸化物の平均粒径を変化させて、電池の特性を比較した。

【0059】

上述の本発明電池Aにおいて、第一酸化物及び第二酸化物を合成する際の粉碎工程を制御することにより、表2に示した粒径を有する正極材料を得ること以外は、上記実施例と同様にして、電池C1～電池C8を作製した。

【0060】

【表2】

	第一酸化物の粒径	第二酸化物の粒径
電池C1	15 $\mu$ m	2 $\mu$ m
電池C2	15 $\mu$ m	3 $\mu$ m
電池A	15 $\mu$ m	10 $\mu$ m
電池C3	15 $\mu$ m	15 $\mu$ m
電池C4	15 $\mu$ m	20 $\mu$ m
電池C5	3 $\mu$ m	10 $\mu$ m
電池C6	5 $\mu$ m	10 $\mu$ m
電池C7	30 $\mu$ m	10 $\mu$ m
電池C8	35 $\mu$ m	10 $\mu$ m

【0061】

そして、上記電池C1～C8を用いて、上記実験1の場合と同様に、1C容量

維持率と 0.2 C 容量維持率を測定した。その結果を、図 3 に示す。この表には、上述した実験 1 で準備した本発明電池 A のデータも併せて示してある。

#### 【0062】

図 3 の結果から、リチウム-マンガン系複合酸化物からなる第一酸化物の平均粒径が  $5 \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲、リチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物である第二酸化物の平均粒径が  $3 \sim 15 \mu\text{m}$  の範囲にある場合に、特に 1 C 容量維持率及び 0.2 C 容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。

#### 【0063】

特に各複合酸化物の平均粒径が上記範囲に含まれている場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり、正極合剤全体の電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺されるため電池 C2、A、C3、C6、C7 の特性が良好であると考えられる。

また、電池 C2、A、C7 と、電池 C3、C6 の比較から、第一酸化物の粒径が、第二酸化物の粒径よりも大きい方が好ましいことがわかる。

#### 【0064】

以下の実験 4 ～ 実験 7 は、本発明の第 2 の局面に従う実施例を示している。

#### ＜実験 4＞

この実験 4 では、正極材料の種類を代えて、電池を作製しその特性を比較した。

#### 【0065】

##### (実施例)

上記実験 1 と同様にして、第一酸化物及び第二酸化物を得た。

第三酸化物については、 $\text{LiOH}$  と硝酸コバルト ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ) と硝酸マグネシウム ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) とを、 $\text{Li}$  と  $\text{Co}$  と  $\text{Mg}$  が  $1 : 0.9 : 0.1$  のモル比となるように混合した後、乾燥空气中で  $750^\circ\text{C}$  で 20 時間熱処理後、粉碎し、平均粒径  $10 \mu\text{m}$  の  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  で表されるリチウム-コバルト系複合酸化物（第三酸化物）を得た。

#### 【0066】

このようにして得られた第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物とを、重量比で 1 : 0.5 : 0.5 となるように混合して、正極材料（正極活物質）とした。

この正極活物質を用いて、上記実験 1 と同様にして正極を作製した。

【0067】

負極及び非水電解液は、上記実験 1 と同様にして作製した。

得られた正極、負極及び非水電解液を用いて、上記実験 1 と同様にして、本発明電池 D を作製した。

【0068】

（比較例 6）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-マンガン系複合酸化物（第一酸化物）とリチウム-コバルト系複合酸化物（第三酸化物）とを、重量比で 1 : 1 となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 1 を作製した。

【0069】

（比較例 7）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-マンガン系複合酸化物（第一酸化物）のみを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 2 を作製した。

【0070】

（比較例 8）

上記実施例の正極において、正極活物質として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウム-マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）のみを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 3 を作製した。

【0071】

（比較例 9）

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）のみを用いたこと以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 4 を作製した。

【0072】

(比較例 10)

上記実施例の正極において、正極活物質としてリチウム-コバルト系複合酸化物（第三酸化物）のみを用いたこと以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 5 を作製した。

【0073】

(比較例 11)

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウム-マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）を用い、リチウム-マンガン複合酸化物（第一酸化物）とリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）とを、重量比で 1 : 1 となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 6 を作製した。

【0074】

(比較例 12)

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用い、リチウム-マンガン系複合酸化物（第一酸化物）とリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）とを、重量比で 1 : 1 となるように混合したものを用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 7 を作製した。

【0075】

(比較例 13)

上記実施例の正極において、第一酸化物として組成式  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  で表されるリチウム-マンガン複合酸化物（スピネルマンガン）を用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 8 を作製した。

【0076】

(比較例 14)

上記実施例の正極において、第二酸化物として組成式  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いること以外は上記本発明電池 D と同様にして、比較電池 Y 9 を作製した。

【0077】

なお、比較電池 Y 2、Y 3、Y 4、Y 6、及び Y 7 は、それぞれ実験 1 における比較電池 X 1、X 2、X 3、X 4、及び X 5 と同じ電池である。

上記の通り作製した電池の正極材料を表 3 に示す。なお、表 3 においては上記実験 1 における本発明電池 A も併せて示している。

【0078】

【表 3】

電池種	正極材料
本発明電池 D	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
本発明電池 A	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y 1	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y 2	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$
比較電池 Y 3	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$
比較電池 Y 4	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y 5	$\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y 6	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y 7	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$
比較電池 Y 8	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$
比較電池 Y 9	$\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$



【0079】

(充放電試験)

上記のようにして作製した本発明電池D及びA並びに比較電池Y1～Y9の各電池について、上記実験1と同様に充放電試験を行い、1C容量維持率及び0.2C容量維持率を求めた。

この結果を、図4に示す。

【0080】

比較電池Y2と比較電池Y3の対比から、第一酸化物であるリチウム-マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) に異種元素 (A1) を固溶させることにより、1C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これは第一酸化物に異種元素を固溶させることにより結晶構造が強化され、充放電に伴う結晶構造の劣化が抑制されたためである。

【0081】

また比較電池Y2～比較電池Y4と、比較電池Y6及び比較電池Y7との対比から、正極において、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  を、また  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  に  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも1C容量維持率、0.2C容量維持率共に改善されることが判る。これはリチウム-マンガン系複合酸化物とリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を混合することにより、充放電に伴う合剤全体の膨張収縮を抑制できたためである。

【0082】

また本発明電池Aと比較電池Y6、Y7との対比から、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  と  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  を混合することにより1C容量維持率及び0.2C容量維持率が大きく改善され、また1C容量維持率と0.2C容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制されることが判る。これはリチウム-マンガン系複合酸化物とリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物それぞれに異種元素を固溶させることにより、第一、第二酸化物からなる活物質の電子状態が変化し全体の電子伝導性が向上したため、またそれらの充放電に伴う膨張収縮挙動が変化し、サイクルの経過に伴う第一酸化物と第二酸

化物の粒子同志の接触が安定に維持されたためと考えられる。

【0083】

また比較電池 Y1 と比較電池 Y2、Y5 の対比から、正極において、第一酸化物である  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  に第三酸化物である  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  を混合することにより、それぞれ単独の場合よりも 1C 容量維持率、0.2C 容量維持率共に改善されることが判る。これは第三酸化物の電子伝導性が第一酸化物よりも高く、また混合により活物質全体の電子状態が変化し、さらに電子伝導性が向上したためと考えられる。

【0084】

また比較電池 Y6、Y7 と比較電池 Y8、Y9 の対比から、正極において、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  の混合物や、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  と  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  の混合物にさらに  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  を混合することにより、1C 容量維持率及び 0.2C 容量維持率が大きく改善され、また 1C 容量維持率と 0.2C 容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これもまた上記と同様の理由によるものと考えられる。

【0085】

さらに、本発明電池 D と比較電池 Y8、Y9 の対比から、正極において、 $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$  と  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  と  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  を混合することにより 1C 容量維持率及び 0.2C 容量維持率が改善され、また 1C 容量維持率と 0.2C 容量維持率の差が大きく減少し、サイクルに伴う負荷特性の低下が抑制できることが判る。これは、電子伝導性が向上した第一、第二酸化物の混合物からなる活物質に電子伝導性が高い第三酸化物を混合することにより、全体の電子状態がさらに変化したためと考えられる。

【0086】

上記の例では、異種元素を固溶させた第一酸化物として組成式  $\text{LiMn}_{1.95}\text{Al}_{1.05}\text{O}_4$  の酸化物を用いたが、組成式  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ml}_y\text{O}_{4+z}$  ( $\text{Ml}$  は Al、Co、Ni、Mg、Fe からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素であり、且つ  $0 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $-0.2 \leq z \leq 0.2$ ) で表される

リチウム-マンガン系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られることを確認している。

【0087】

また、一方、上記の例では、異種元素を固溶させたリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物（第二酸化物）として組成式  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  のものを用いたが、 $\text{Li}_a\text{M}_2\text{bNi}_c\text{Co}_d\text{O}_2$ （M2はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ  $0 < a < 1.3$ 、 $0.02 \leq b \leq 0.3$ 、 $0.02 \leq d / (c + d) \leq 0.9$ 、 $b + c + d = 1$ ）で表されるリチウム-ニッケル-コバルト系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られることを確認している。

【0088】

また、一方、上記の例では、リチウム-コバルト系複合酸化物（第三酸化物）として組成式  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_2$  のものを用いたが、 $\text{Li}_e\text{M}_3\text{fCo}_{1-f}\text{O}_2$ （M3はAl、Mn、Mg、Tiからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、且つ  $0 < e < 1.3$ 、 $0 \leq f \leq 0.4$ ）で表されるリチウム-コバルト系複合酸化物を用いた場合においても同様の効果が得られることを確認している。

【0089】

#### <実験5>

この実験5では、正極材料における第一酸化物の含有比率を変化させて、電池の特性を比較した。

【0090】

実施例の本発明電池Dにおいて、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の重量混合比を10:45:45、20:40:40、80:10:10、90:5:5と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池E1～E4を作製した。そして、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図5に示す。

【0091】

この図5には、上記実験4で使用した電池D（第一酸化物の重量：第二酸化物

の重量：第三酸化物の重量＝50：25：25）の結果も併記してある。

図5の結果から、上記混合物中のリチウム－マンガン系複合酸化物即ち第一酸化物の混合比が20～80重量%である場合に、1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは第一酸化物の混合比が上記の範囲にある場合に、サイクルの経過に伴う第一酸化物と、第二酸化物であるリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物の粒子同志の接触をより安定に維持できたためであると考えられる。

【0092】

<実験6>

この実験6では、正極材料における第二酸化物と第三酸化物の含有比率を変化させて、電池の特性を比較した。

【0093】

実施例の本発明電池Dにおいて、第一酸化物と第二酸化物と第三酸化物の重量混合比を50：3：47、50：5：45、50：45：5、50：47：3と変化させること以外は、実施例と同様にして、電池F1～F4を作製した。そして、上記実験1の場合と同様に、1C容量維持率と0.2C容量維持率を測定した。その結果を、図6に示す。

【0094】

この図6には、上記実験4で使用した電池D（第一酸化物の重量：第二酸化物の重量：第三酸化物の重量＝50：25：25）の結果も併記してある。

図6の結果から、上記混合物中のリチウム－ニッケル－コバルト系複合酸化物即ち第二酸化物と、リチウム－コバルト系複合酸化物即ち第三酸化物の混合比が重量比で90：10～10：90である場合に、1C容量維持率及び0.2C容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。これは電子伝導性が向上した第一、第二酸化物の混合物からなる活物質に電子伝導性が高い第三酸化物を混合することにより、全体の電子状態がさらに変化したためと考えられる。

【0095】

<実験7>

この実験 7 では、正極材料における第三酸化物の平均粒径を変化させて、電池の特性を比較した。

【0096】

上述の本発明電池 D において、第三酸化物を合成する際の粉碎工程を制御することにより、表 4 に示した粒径を有する活物質を得ること以外は上記実施例と同様にして、電池 G 1 ～ G 4 を作製した。

【0097】

【表 4】

	第一酸化物の粒径	第二酸化物の粒径	第三酸化物の粒径
電池 G 1	1 5 $\mu$ m	1 0 $\mu$ m	2 $\mu$ m
電池 G 2	1 5 $\mu$ m	1 0 $\mu$ m	3 $\mu$ m
電池 D	1 5 $\mu$ m	1 0 $\mu$ m	1 0 $\mu$ m
電池 G 3	1 5 $\mu$ m	1 0 $\mu$ m	1 5 $\mu$ m
電池 G 4	1 5 $\mu$ m	1 0 $\mu$ m	2 0 $\mu$ m

【0098】

そして、上記電池 G 1 ～ G 4 を用いて、上記実験 1 の場合と同様に、1 C 容量維持率と 0. 2 C 容量維持率を測定した。その結果を図 7 に示す。この図 7 には、上述した実験 4 で準備した本発明電池 D のデータも併せて示してある。

【0099】

図 7 の結果から、リチウム-コバルト系複合酸化物である第三酸化物の平均粒径が 3 ～ 1 5  $\mu$  m の範囲にある場合に、特に、1 C 容量維持率及び 0. 2 C 容量維持率が向上し、またサイクルに伴う負荷特性の低下を抑制できることが判る。

【0100】

特に第三酸化物の平均粒径が上記範囲に含まれている場合に、各複合酸化物の粒子同志の接触がより多くなり、合剤全体の電子状態が変化し電子伝導性が向上するため、また各複合酸化物の膨張収縮がより効果的に相殺されるため電池 G 2 、 D 、 G 3 の特性が良好であると考えられる。

【0 1 0 1】

【発明の効果】

以上詳述したように、本発明によれば、サイクルに伴う負荷特性の低下がより少ないリチウム二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明電池 A と比較電池の容量維持率を示す比較図である。

【図 2】

電池 A と電池 B 1 ～ B 4 の容量維持率を示す比較図である。

【図 3】

電池 A と電池 C 1 ～ C 8 の容量維持率を示す比較図である。

【図 4】

本発明電池 A 及び D と比較電池の容量維持率を示す比較図である。

【図 5】

電池 D と電池 E 1 ～ E 4 の容量維持率を示す比較図である。

【図 6】

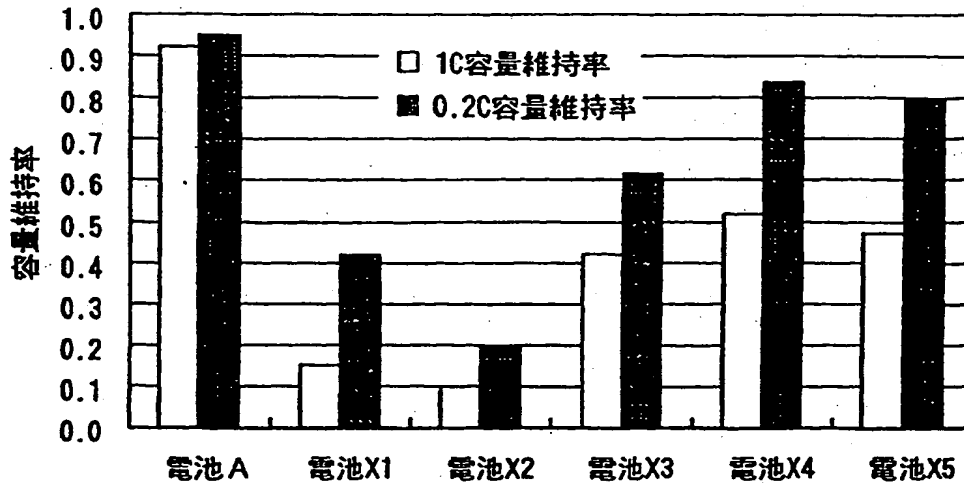
電池 D と電池 F 1 ～ F 4 の容量維持率を示す比較図である。

【図 7】

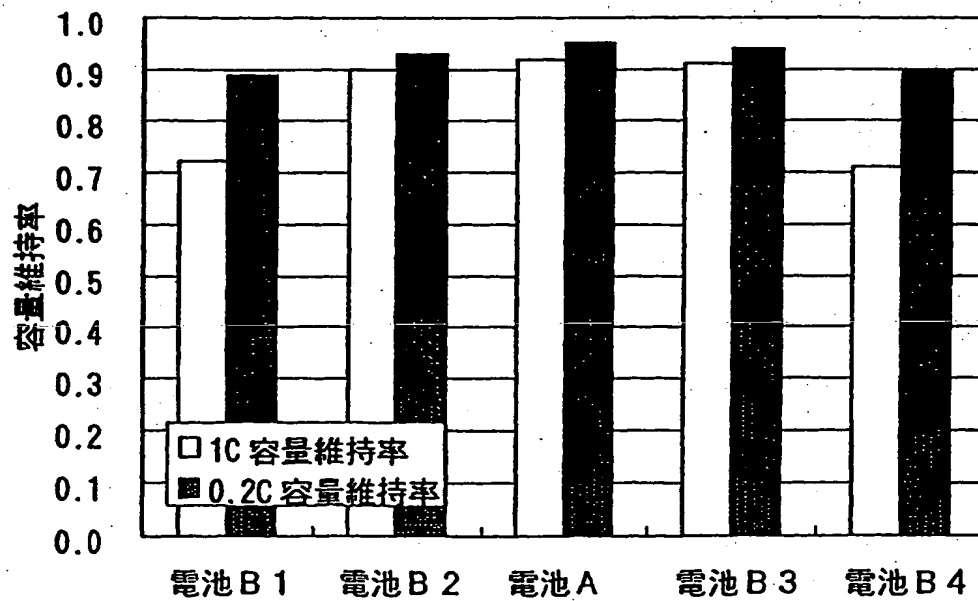
電池 D と電池 G 1 ～ G 4 の容量維持率を示す比較図である。

【書類名】 図面

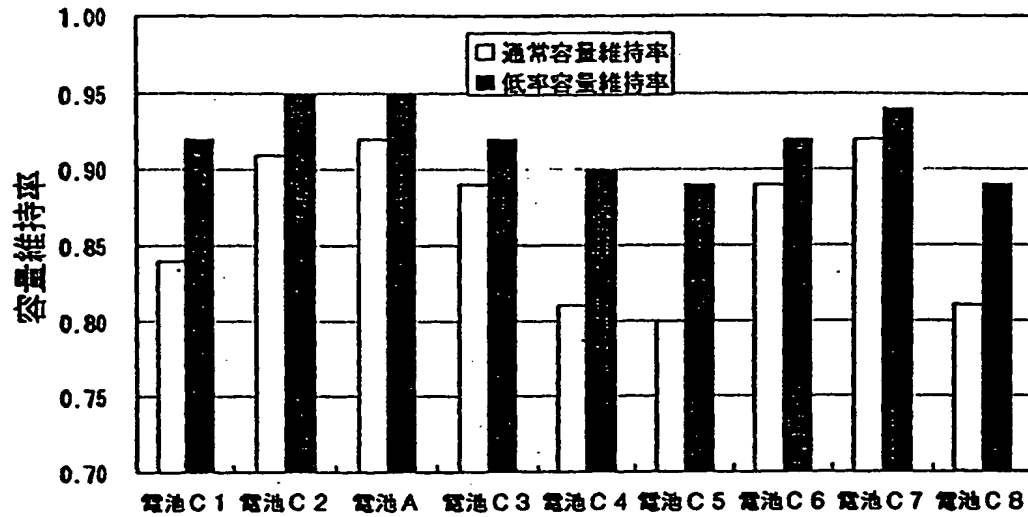
【図 1】



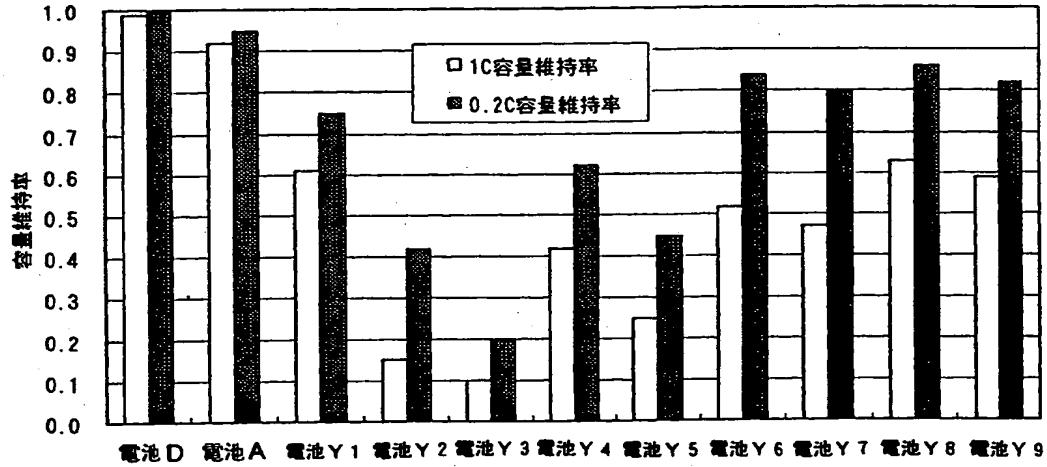
【図 2】



【図 3】

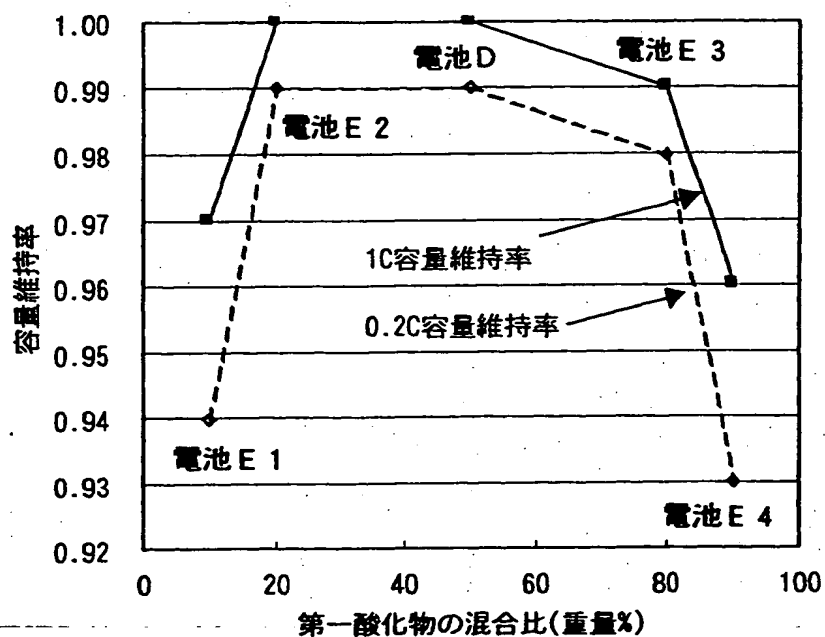


【図 4】

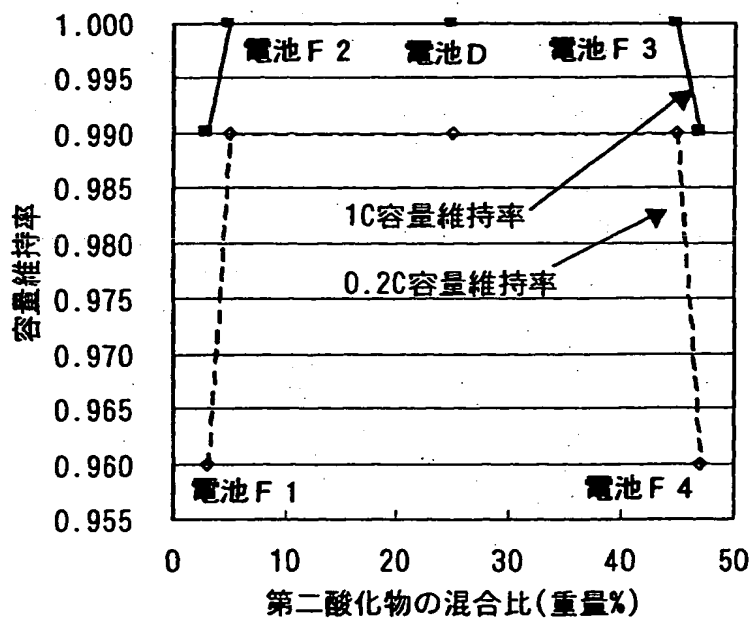




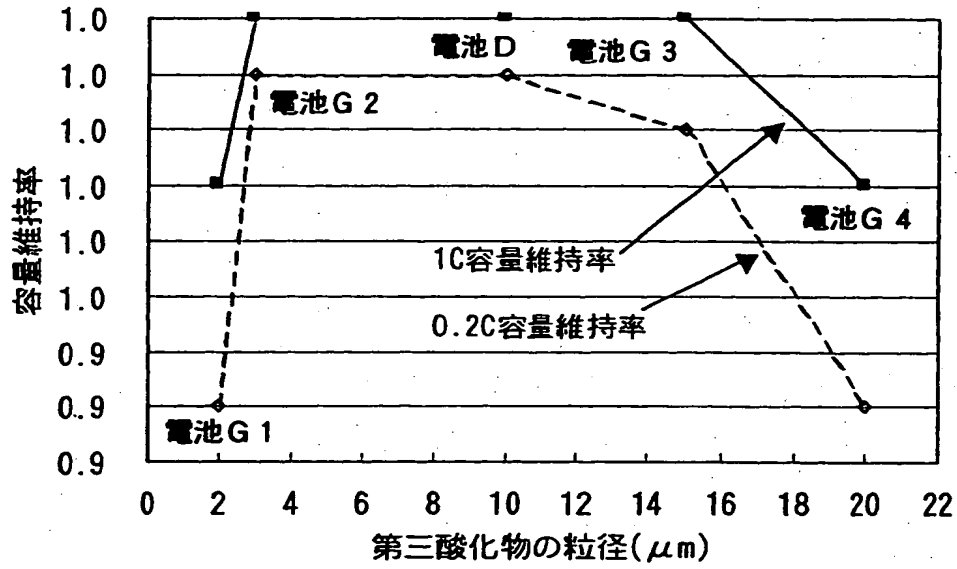
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非水系電解液二次電池において、容量維持率が高くサイクル特性の良好な正極活物質を提供する。

【解決手段】 リチウムと、マンガンと、マンガンとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成されるスピネル系酸化物からなる第一酸化物と、リチウムと、ニッケルと、コバルトと、ニッケル及びコバルトとは異なる金属と、酸素とから実質的に構成され、前記第一酸化物とは異なる第二酸化物とからなる混合物を正極材料とすることを特徴としている。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001889]

1. 変更年月日 1993年10月20日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号  
氏 名 三洋電機株式会社